

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06032855 A**

(43) Date of publication of application: **08.02.94**

(51) Int. Cl **C08F299/08**
A61L 27/00
C08G 77/46
G02B 1/04
G02C 7/04

(21) Application number: **04187066**

(71) Applicant: **NIPPON CONTACT LENS KK**

(22) Date of filing: **14.07.92**

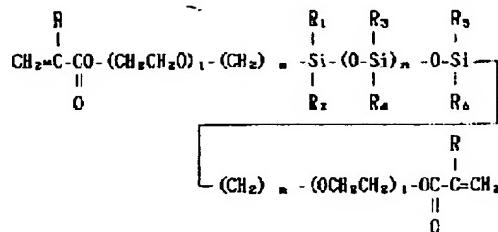
(72) Inventor: **NAITO HISAYOSHI
IWASHITA HIDEO**

(54) GAS-PERMEABLE POLYMERIC MATERIAL

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject material, having a high oxygen permeability coefficient, excellent in optical characteristics, fouling resistance, shape holding properties, impact resistance and after tack properties and useful as lenses, etc., by copolymerizing a specific organosiloxane monomer with a monomer copolymerizable with the monomer.

CONSTITUTION: The objective material is obtained by copolymerizing (A) preferably 1-99wt.% one or two or more monomers selected from bifunctional organosiloxane monomers expressed by the formula [R is H or methyl; R₁ to R₆ are alkyl, phenyl, alkylphenyl, fluoroalkyl, etc.; (1) is 1-20; (m) is 1-3; (n) is 1-700] with (B) one or two or more monomers selected from monomers copolymerizable with the component (A) such as alkyl (meth)acrylates.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-32855

(43)公開日 平成6年(1994)2月8日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号
C 0 8 F 299/08	M R Y	7442-4 J
A 6 1 L 27/00	D	7167-4 C
C 0 8 G 77/46	N U L	8319-4 J
G 0 2 B 1/04		7132-2 K
G 0 2 C 7/04		

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 8(全 19 頁)

(21)出願番号 特願平4-187066

(22)出願日 平成4年(1992)7月14日

(71)出願人 000152848

株式会社日本コンタクトレンズ
愛知県名古屋市中川区好本町 3-

(72)発明者 内藤 久義
愛知県名古屋市中川区好本町 3-10 株式
会社日本コンタクトレンズ内
(72)発明者 岩下 英生
愛知県名古屋市中川区好本町 3-10 株式
会社日本コンタクトレンズ内
(74)代理人 弁理士 宇高 克己

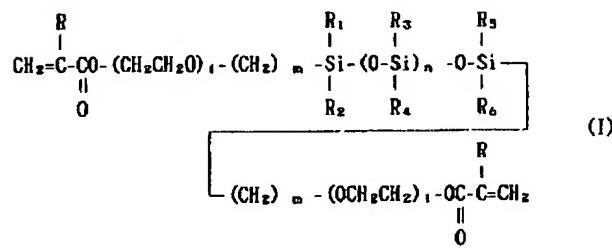
(54)【発明の名称】 ガス透過性高分子材料

(57) 【要約】

【目的】 ガス透過性、特に酸素透過係数（DK値）が非常に高い材料を提供することである。

【構成】 下記の一般式

【化 1】



1～700の整数である。)で表される二官能有機シロキサン単量体[I]の中から選ばれる一種または二種以上の単量体と、前記二官能有機シロキサン単量体[I]と共に重合可能な単量体の中から選ばれる一種または二種以上の単量体とが少なくとも用いられて共重合させられてなるガス透過性高分子材料。

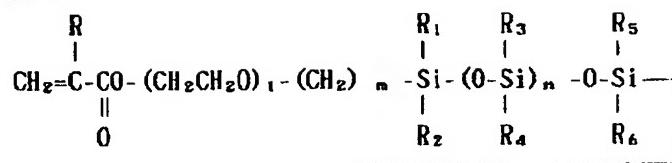
(式中、Rは水素原子またはメチル基を示し、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅及びR₆はアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、フルオロアルキル基、フルオロアルキルフェニル基またはトリメチルシリコキサニル基（但し、アルキルの炭素数は1～10。又、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅及びR₆全てがメチル基の場合を除く）を示し、これらは互いに同一でも異なっていてもよい。Iは1～20の整数、mは1～3の整数、nは

(2)

1

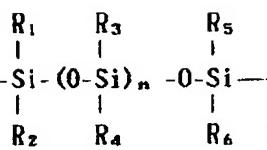
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式



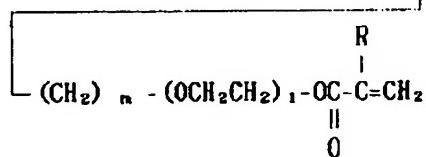
* 【化1】

*

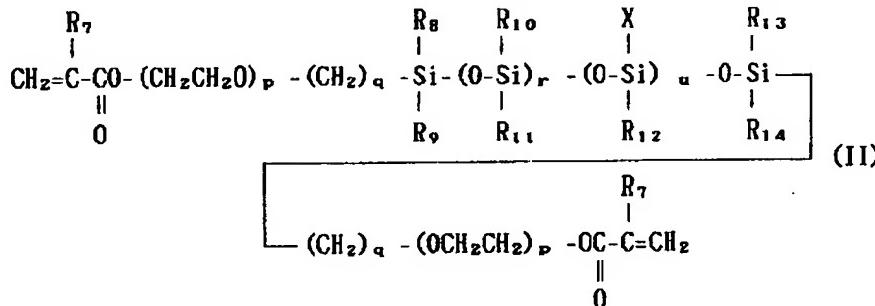


2

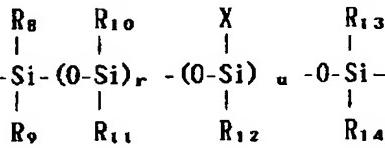
(I)



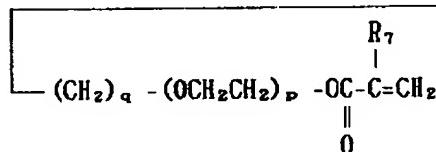
(式中、Rは水素原子またはメチル基を示し、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅及びR₆はアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、フルオロアルキル基、フルオロアルキルフェニル基またはトリメチルシロキサニル基(但し、アルキルの炭素数は1～10。又、R₁、R₂、R₃、R₄及びR₅全てがメチル基の場合を除く)を示し、これらは互いに同一でも異なっていてもよい。nは1～20の整数、mは1～3の整数、nは1～700の整数である。)で表される二官能有機シロキサン単量体(I)の中から選ばれる一種または二種以上の単量体と、



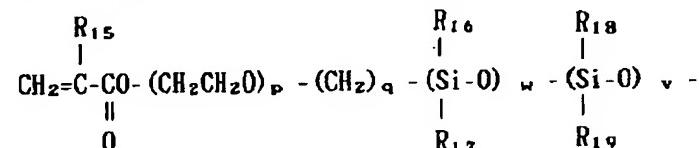
※



(II)

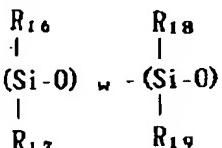


(式中、R₇は水素原子またはメチル基を示し、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃及びR₁₄はアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、フルオロアルキル基、フルオロアルキルフェニル基またはトリメチルシロキサニル基(但し、アルキルの炭素数は1～10)を示 ★



★し、これらは互いに同一でも異なっていてもよい。又、R₁₂はXであってもよい。pは0～20の整数、qは1～3の整数、rは1～700の整数、uは1～20の整数である。Xは下記の式

【化3】



で表され、式中のR₁₅は水素原子またはメチル基を示し、R₁₆、R₁₇、R₁₈及びR₁₉はアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、フルオロアルキル基、フルオロアルキルフェニル基またはトリメチルシロキサニル基(但し、アルキルの炭素数は1～10)を示し、これらは互いに同一でも異なっていてもよい。pは0～20の整数、qは1～3の整数、wは0または1、vは0～700の整数である。)で表される多官能有機シロキサン

☆单量体(I)の中から選ばれる一種または二種以上の单量体と、

前記多官能有機シロキサン単量体(I)と共重合可能な单量体の中から選ばれる一種または二種以上の单量体とが少なくとも用いられて共重合させられてなることを特徴とするガス透過性高分子材料。

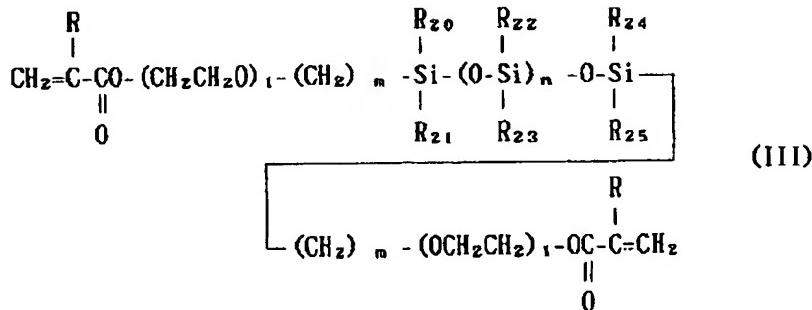
【請求項4】 ガス透過性高分子材料中における多官能有機シロキサン単量体(I)の使用割合が1～99重

3

量%であることを特徴とする請求項3記載のガス透過性高分子材料。

4

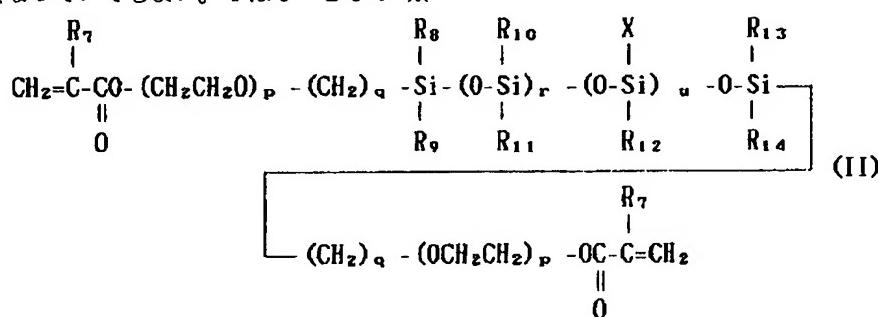
* 【請求項5】 下記の一般式
* 【化4】



(式中、Rは水素原子またはメチル基を示し、R₂₀、R₂₁、R₂₂、R₂₃及びR₂₅はアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、フルオロアルキル基、フルオロアルキルフェニル基またはトリメチルシロキサニル基(但し、アルキルの炭素数は1~10)を示し、これらは互いに同一でも異なっていてもよい。1は0~20の※

※整数、mは1~3の整数、nは1~700の整数である。)で表される二官能有機シロキサン単量体〔I I I〕の中から選ばれる一種または二種以上の単量体と、下記の一般式

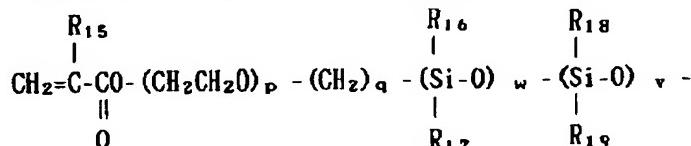
【化5】



(式中、R₇は水素原子またはメチル基を示し、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃及びR₁₄はアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、フルオロアルキル基、フルオロアルキルフェニル基またはトリメチルシロキサニル基(但し、アルキルの炭素数は1~10)を示 ★

★し、これらは互いに同一でも異なっていてもよい。又、30 R₁₂はXであってもよい。pは0~20の整数、qは1~3の整数、rは1~700の整数、uは1~20の整数である。Xは下記の式

【化6】



で表され、式中のR₁₅は水素原子またはメチル基を示し、R₁₆、R₁₇、R₁₈及びR₁₉はアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、フルオロアルキル基、フルオロアルキルフェニル基またはトリメチルシロキサニル基(但し、アルキルの炭素数は1~10)を示し、これらは互いに同一でも異なっていてもよい。pは0~20の整数、qは1~3の整数、wは0または1、vは0~700の整数である。)で表される多官能有機シロキサン単量体〔I I I〕の中から選ばれる一種または二種以上の単量体と、

40 ☆多官能有機シロキサン単量体〔I I I〕と共に重合可能な单量体の中から選ばれる一種または二種以上の単量体とが少なくとも用いられて共重合させられてなることを特徴とするガス透過性高分子材料。

【請求項6】 ガス透過性高分子材料中における二官能有機シロキサン単量体〔I I I〕と多官能有機シロキサン単量体〔I I I〕の総使用割合が1~99重量%であることを特徴とする請求項5記載のガス透過性高分子材料。

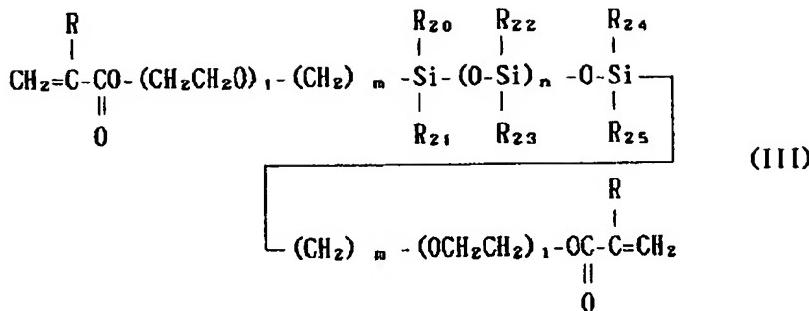
【請求項7】 下記の一般式

【化7】

前記二官能有機シロキサン単量体〔I I I〕又は/及び☆

1

6



(式中、Rは水素原子またはメチル基を示し、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 及び R_{25} はアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、フルオロアルキル基、フルオロアルキルフェニル基またはトリメチルシリコキサニル基(但し、アルキルの炭素数は1~10)を示し、これらは互いに同一でも異なっていてもよい。1は0~20の*

* 整数、mは1～3の整数、nは1～700の整数である。)で表される二官能有機シロキサン単量体[II-
I]の中から選ばれる一種または二種以上の単量体と、下記の一般式

【化8】

P-2

1

$\text{CH}_2=\text{C}-\text{C}$

$$R_s \approx$$

15

-31 - (0-.)

R₁₃

3

- 31 -

11

$$\boxed{\text{---}} \text{---} (\text{CH}_2)_q \text{---} (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p \text{---} \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{OC}}} \text{---} \underset{\text{R}_7}{\text{C}}=\text{CH}_2$$

(式中、R₇は水素原子またはメチル基を示し、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃及びR₁₄はアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、フルオロアルキル基、フルオロアルキルフェニル基またはトリメチルシリカニル基(但し、アルキルの炭素数は1~10)を示す。)

※し、これらは互いに同一でも異なっていてもよい。又、
 R_{12} はXであってもよい。pは0～20の整数、qは1
～3の整数、rは1～700の整数、uは1～20の整
数である。Xは下記の式

[化9]

R_{1S}

1

CH₂-C=O

R₁₆ R₁₈

(B: B) — (S:

— 1 —

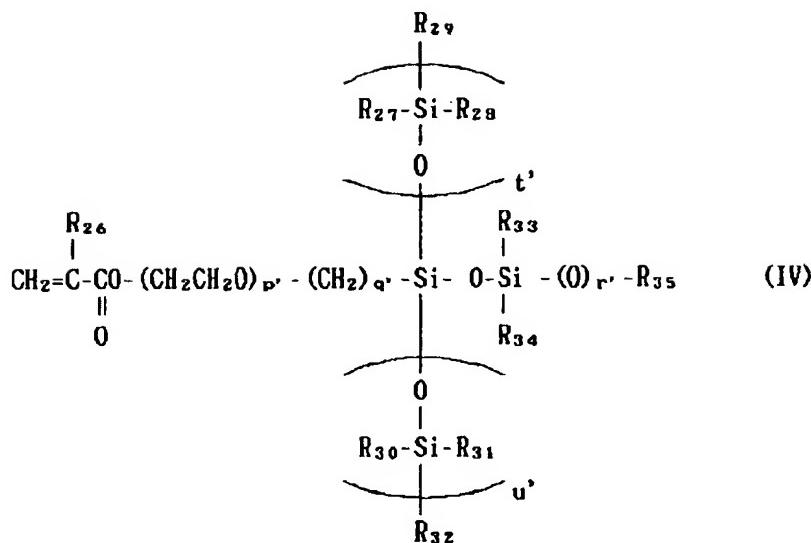
で表され、式中の R_{15} は水素原子またはメチル基を示し、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 及び R_{19} はアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、フルオロアルキル基、フルオロアルキルフェニル基またはトリメチルシロキサニル基（但し、アルキルの炭素数は1～10）を示し、これらは互いに同一でも異なっていてもよい。nは0～20の★

★整数、qは1～3の整数、wは0または1、vは0～7
00の整数である。)で表される多官能有機シロキサン
単量体〔I I〕の中から選ばれる一種または二種以上の
単量体と

单量体 L

下記の一般式

【化 10】



(式中、R₂₆は水素原子またはメチル基を示し、R₂₇、R₂₈、R₂₉、R₃₀、R₃₁、R₃₃及びR₃₄はメチル基、フェニル基又は炭素数1～10のフルオロアルキル基を示し、R₃₂とR₃₅は基を表さない(r'部分とu'部分を結ぶ結合鎖)か、又はメチル基、フェニル基又は炭素数1～10のフルオロアルキル基を示す。p'は0～20の整数、q'は1、2又は3、t'及びu'は0、1又は2、r'は0又は1である。)で表される有機シロキサン単量体〔IV〕の中から選ばれる一種または二種以上の単量体と、

(メタ)アクリル酸フルオロアルキルエステルの中から選ばれる一種または二種以上の単量体と、

(メタ)アクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる一種または二種以上の単量体と、親水性モノマーとが少なくとも用いられて共重合させられてなることを特徴とするガス透過性高分子材料。

【請求項8】 ガス透過性高分子材料中における二官能有機シロキサン単量体〔III〕の使用割合が3～80重量%、多官能有機シロキサン単量体〔II〕の使用割合が3～80重量%、有機シロキサン単量体〔IV〕の使用割合が3～70重量%、(メタ)アクリル酸フルオロアルキルエステルの使用割合が3～60重量%、(メタ)アクリル酸アルキルエステルの使用割合が3～50重量%、親水性モノマーの使用割合が2～20重量%であることを特徴とする請求項7記載のガス透過性高分子材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、眼内レンズやコンタクトレンズ、その他の医用材料として利用可能なガス透過性高分子材料に関するものである。

【0002】

【発明の背景】 従来より、コンタクトレンズは、ポリメ*

* チルメタクリレート(PMMA)のようなハード材料、2-HEMAやビニルピロリドンなどの重合体といった高含水性の材料、あるいはシロキサン単量体が用いられたガス透過性の材料より作製することが提案されている。

【0003】 ところで、PMMAのような材料は酸素透過性が低く、長時間装用が困難であり、しかも涙液や脂質により汚れ易いといった問題が有る。又、2-HEMAやビニルピロリドンなどの重合体といった高含水性の材料は、高含水の故に機械的強度が小さく、破損し易く、耐久性に劣り、さらには煮沸消毒が必要とされており、取扱性に劣るといった問題が有る。

【0004】 又、これまでに提案されて来たシロキサン系のガス透過性材料は、機械的強度が小さく、破損し易く、かつ、脂質などによる汚れが目立つ問題が有る。この為、酸素透過性が高いだけではなく、耐汚染性、割れ難い等安全性が高く、装用性能の良い材料の開発が待たれている。

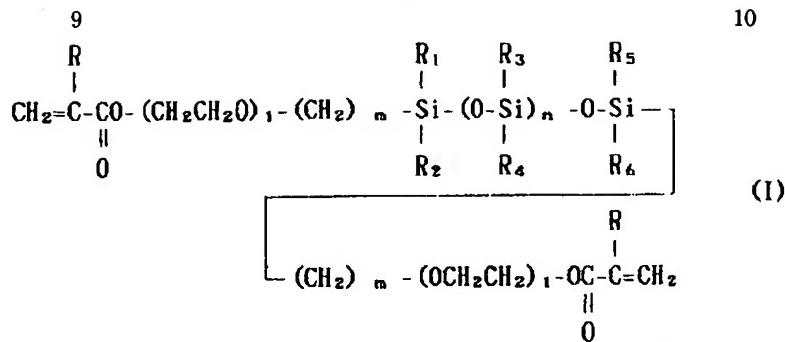
【0005】

【発明の開示】 本発明の第1の目的は、ガス透過性、特に酸素透過係数(DK値)が非常に高い材料を提供することである。本発明の第2の目的は、ガス透過性、特に酸素透過係数(DK値)が非常に高く、かつ、光学的特性、機械的特性に優れ、さらには耐汚染性に富む材料を提供することである。

【0006】 本発明の第3の目的は、長時間装用が可能で、装用感に富み、かつ、汚れ難く、そして破損し難く、取扱性も良く、さらには角膜に固着してしまうこともなく、実質的に非含水性の高分子材料からなるレンズを提供することである。上記本発明の目的は、下記の一般式

【0007】

【化11】



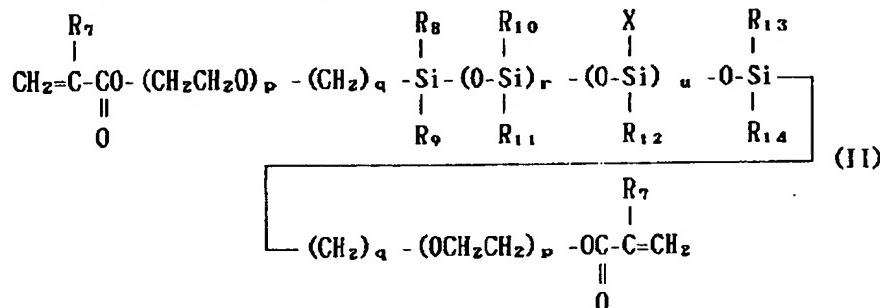
【0008】(式中、Rは水素原子またはメチル基を示し、R₁, R₂, R₃, R₄, R₅及びR₆はアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、フルオロアルキル基、フルオロアルキルフェニル基またはトリメチルシリキサニル基(但し、アルキルの炭素数は1~10)。又、R₁, R₂, R₃, R₄, R₅及びR₆全てがメチル基の場合を除く)を示し、これらは互いに同一でも異なるあってよい。lは1~20の整数、mは1~3の整数、nは1~700の整数である。)で表される二官能有機シリカサン単量体[I]の中から選ばれる一種または二種以上の単量体と、前記二官能有機シリカサン単量体[I]と共に重合可能な単量体の中から選ばれる一種または二種以上の単量体とが少なくとも用いられて共重合させられてなることを特徴とするガス透過性高分子材料によって達成される。

*能有機シリカサン単量体[I]の中から選ばれる一種または二種以上の単量体と、前記二官能有機シリカサン単量体[I]と共に重合可能な単量体の中から選ばれる一種または二種以上の単量体とが少なくとも用いられて共重合させられてなることを特徴とするガス透過性高分子材料によって達成される。

【0009】又、下記の一般式

【0010】

【化12】



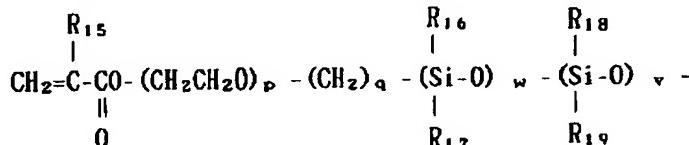
【0011】(式中、R₇は水素原子またはメチル基を示し、R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃及びR₁₄はアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、フルオロアルキル基、フルオロアルキルフェニル基またはトリメチルシリキサニル基(但し、アルキルの炭素数は1~10)を示し、これらは互いに同一でも異なるあってよい。)で表される二官能有機シリカサン単量体[II]の中から選ばれる一種または二種以上の単量体と、前記二官能有機シリカサン単量体[II]と共に重合可能な単量体の中から選ばれる一種または二種以上の単量体とが少なくとも用いられて共重合させられてなることを特徴とするガス透過性高分子材料によって達成される。

※よい。又、R₁₂はXであってよい。pは0~20の整数、qは1~3の整数、rは1~700の整数、uは1~20の整数である。

【0012】Xは下記の式

【0013】

【化13】



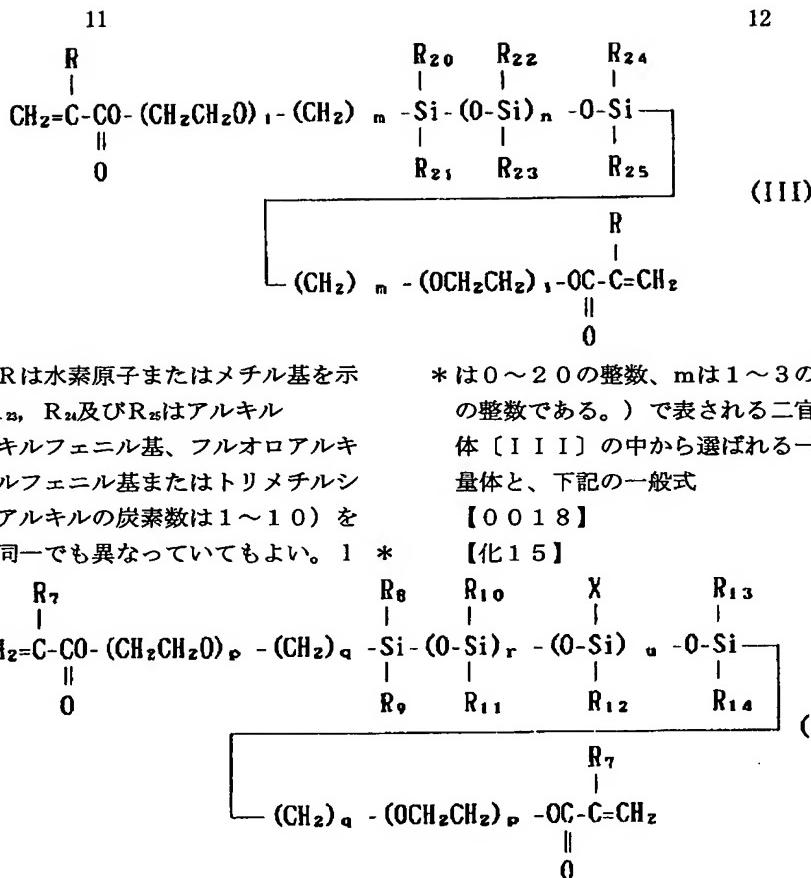
【0014】で表され、式中のR₁₅は水素原子またはメチル基を示し、R₁₆, R₁₇, R₁₈及びR₁₉はアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、フルオロアルキル基、フルオロアルキルフェニル基またはトリメチルシリキサニル基(但し、アルキルの炭素数は1~10)を示し、これらは互いに同一でも異なるあってよい。pは0~20の整数、qは1~3の整数、wは0または1、vは0~700の整数である。)で表される多官能有機シリカサン単量体[III]の中から選ばれる一種ま

★たは二種以上の単量体と、前記多官能有機シリカサン単量体[III]と共に重合可能な単量体の中から選ばれる一種または二種以上の単量体とが少なくとも用いられて共重合させられてなることを特徴とするガス透過性高分子材料によって達成される。

【0015】又、下記の一般式

【0016】

【化14】

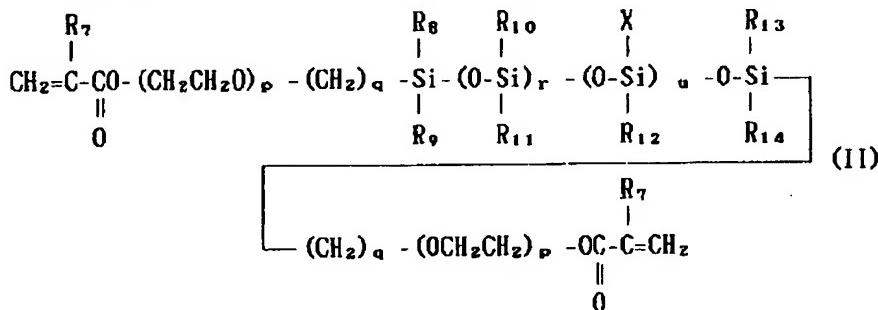


【0017】(式中、Rは水素原子またはメチル基を示し、R₂₀、R₂₁、R₂₂、R₂₃、R₂₄及びR₂₅はアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、フルオロアルキル基、フルオロアルキルフェニル基またはトリメチルシリキサニル基(但し、アルキルの炭素数は1~10)を示し、これらは互いに同一でも異なっていてもよい。)*

*は0~20の整数、mは1~3の整数、nは1~700の整数である。)で表される二官能有機シリカサン単量体【III】の中から選ばれる一種または二種以上の単量体と、下記の一般式

【0018】

【化15】



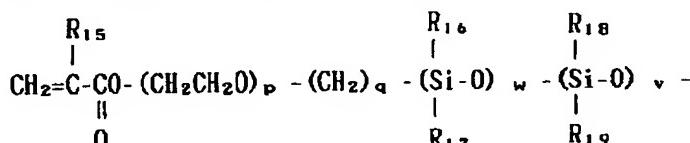
【0019】(式中、R₇は水素原子またはメチル基を示し、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃及びR₁₄はアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、フルオロアルキル基、フルオロアルキルフェニル基またはトリメチルシリキサニル基(但し、アルキルの炭素数は1~10)を示し、これらは互いに同一でも異なっていてもよい。)*

※よい。又、R₁₂はXであってもよい。pは0~20の整数、qは1~3の整数、rは1~700の整数、uは1~20の整数である。

【0020】Xは下記の式

30 【0021】

【化16】



【0022】で表され、式中のR₁₅は水素原子またはメチル基を示し、R₁₆、R₁₇、R₁₈及びR₁₉はアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、フルオロアルキル基、フルオロアルキルフェニル基またはトリメチルシリキサニル基(但し、アルキルの炭素数は1~10)を示し、これらは互いに同一でも異なっていてもよい。pは0~20の整数、qは1~3の整数、wは0または1、vは0~700の整数である。)で表される多官能有機シリカサン単量体【I】の中から選ばれる一種ま

★たは二種以上の単量体と、前記二官能有機シリカサン単量体【III】又は/及び多官能有機シリカサン単量体【I】と共に重合可能な単量体の中から選ばれる一種ま

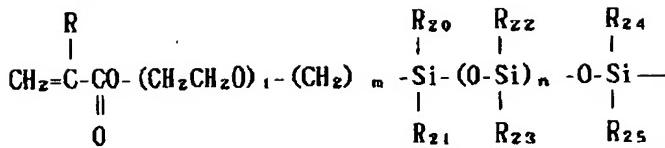
40 たは二種以上の単量体とが少なくとも用いられて共重合させられてなることを特徴とするガス透過性高分子材料によって達成される。

【0023】又、下記の一般式

【0024】

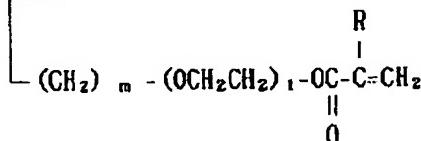
【化17】

13



14

(III)

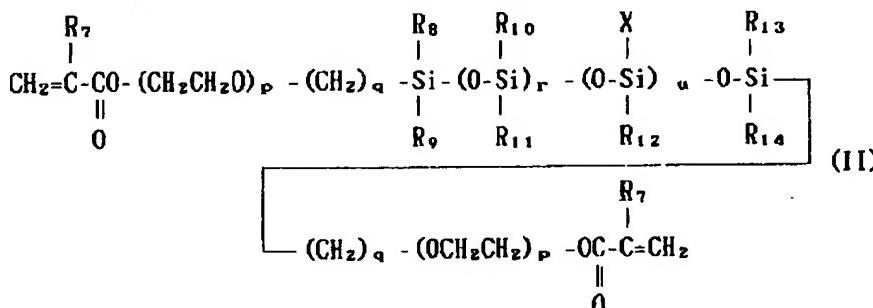


【0025】(式中、Rは水素原子またはメチル基を示し、R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃, R₂₄及びR₂₅はアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、フルオロアルキル基、フルオロアルキルフェニル基またはトリメチルシリキサニル基(但し、アルキルの炭素数は1~10)を示し、これらは互いに同一でも異なっていてもよい。1*

*は0~20の整数、mは1~3の整数、nは1~700の整数である。)で表される二官能有機シロキサン単量体【III】の中から選ばれる一種または二種以上の単量体と、下記の一般式

【0026】

【化18】



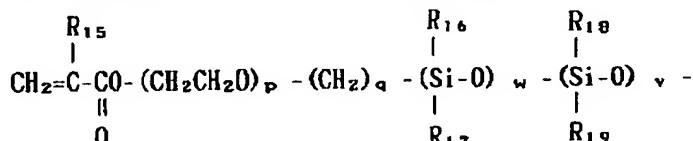
【0027】(式中、R₇は水素原子またはメチル基を示し、R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃及びR₁₄はアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、フルオロアルキル基、フルオロアルキルフェニル基またはトリメチルシリキサニル基(但し、アルキルの炭素数は1~10)を示し、これらは互いに同一でも異なっていても※

※よい。又、R₁₃はXであってもよい。pは0~20の整数、qは1~3の整数、rは1~700の整数、uは1~20の整数である。

30 【0028】Xは下記の式

【0029】

【化19】

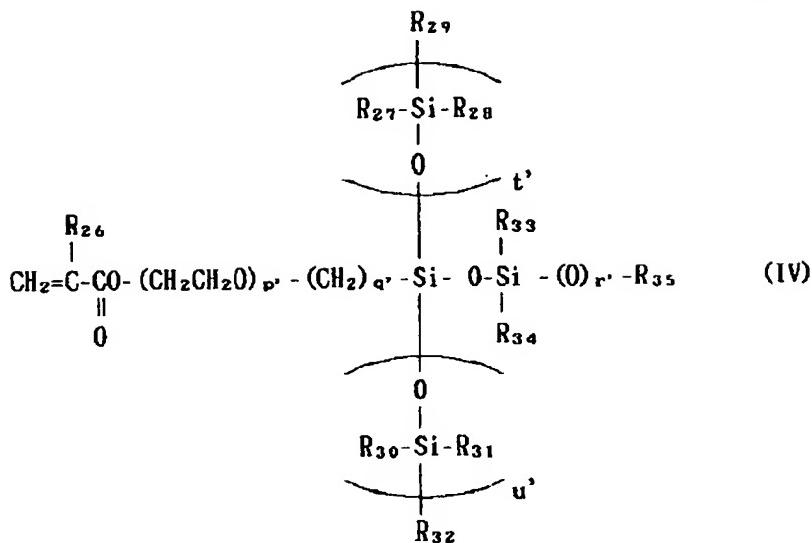


【0030】で表され、式中のR₁₅は水素原子またはメチル基を示し、R₁₆, R₁₇, R₁₈及びR₁₉はアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、フルオロアルキル基、フルオロアルキルフェニル基またはトリメチルシリキサニル基(但し、アルキルの炭素数は1~10)を示し、これらは互いに同一でも異なっていてもよい。p★

★は0~20の整数、qは1~3の整数、wは0または1、vは0~700の整数である。)で表される多官能有機シロキサン単量体【I】の中から選ばれる一種または二種以上の単量体と、下記の一般式

【0031】

【化20】



【0032】(式中、R₂₆は水素原子またはメチル基を示し、R₂₇、R₂₈、R₂₉、R₃₀、R₃₁、R₃₃及びR₃₄はメチル基、フェニル基又は炭素数1～10のフルオロアルキル基を示し、R₃₂とR₃₃は基を表さない(r'部分とu'部分を結ぶ結合鎖)か、又はメチル基、フェニル基又は炭素数1～10のフルオロアルキル基を示す。p'は0～20の整数、q'は1、2又は3、t'及びu'は0、1又は2、r'は0又は1である。)で表される有機シロキサン単量体〔IV〕の中から選ばれる一種または二種以上の単量体と、(メタ)アクリル酸フルオロアルキルエステルの中から選ばれる一種または二種以上の単量体と、(メタ)アクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる一種または二種以上の単量体と、親水性モノマーとが少なくとも用いられて共重合させられることを特徴とするガス透過性高分子材料によって達成される。

【0033】尚、上記の第1の発明におけるガス透過性高分子材料中の二官能有機シロキサン単量体〔I〕の使用割合は1～99重量%、望ましくは3～90重量%であることが好ましく、又、第2の発明におけるガス透過性高分子材料中の多官能有機シロキサン単量体〔II〕の使用割合は1～99重量%、望ましくは3～90重量%であることが好ましく、又、第3の発明におけるガス透過性高分子材料中の二官能有機シロキサン単量体〔III〕と多官能有機シロキサン単量体〔II〕の総使用割合は1～99重量%、より望ましくは3～90重量%であることが好ましく、特に二官能有機シロキサン単量体〔III〕が3～75重量%で、かつ、多官能有機シロキサン単量体〔II〕が3～80重量%であることが好ましく、又、第4の発明におけるガス透過性高分子材料中の二官能有機シロキサン単量体〔III〕の使用割合は3～80重量%、望ましくは5～75重量%、多官能有機シロキサン単量体〔II〕の使用割合が3～80重量%、望ましくは5～70重量%、有機シロキサン単

*量体〔IV〕の使用割合が3～70重量%、望ましくは5～60重量%、(メタ)アクリル酸フルオロアルキルエステルの使用割合が3～60重量%、望ましくは5～50重量%、(メタ)アクリル酸アルキルエステルの使用割合が3～50重量%、望ましくは5～40重量%、親水性モノマーの使用割合が2～20重量%、望ましくは5～15重量%であることが好ましい。

【0034】そして、上記のように構成させたポリマーはガス透過性、特に酸素透過係数(DK値)が非常に高く、かつ、光学的特性、機械的特性に優れ、さらには耐汚染性に富むものであり、このような材料でコンタクトレンズが構成されると、このものは長時間装用が可能で、装用感に富み、かつ、汚れ難く、そして破損し難く、取扱いも良く、さらには角膜に固着してしまうこともないといった数々の特長が奏される。

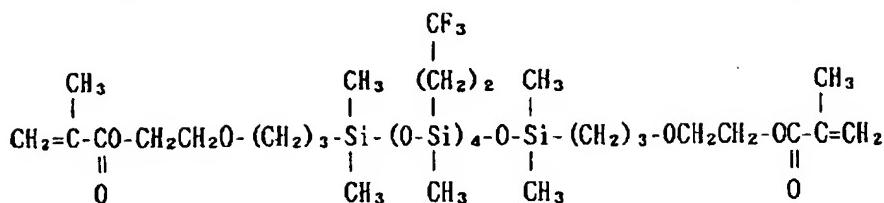
【0035】以下、本発明を詳細に説明する。前記一般式〔I〕で表される二官能有機シロキサン単量体は、分子量が増大するにつれて官能基間鎖が長くなり、酸素透過性が向上し、そして凝集エネルギーが低下し、ガラス転移点も低くなる。この為、軟らかさ、形状保持性、耐衝撃性および戻り性等の物性に大きな特長が発揮される。

【0036】一般式〔I〕におけるRは水素原子またはメチル基であり、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅及びR₆はメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、……—C₁₀H₂₁等のアルキル基、—CF₃、—C₂F₅、—C₃F₇、—C₄F₉、—C₆F₁₃、—C₈F₁₇、……等に代表される炭素数1～10のフルオロアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、フルオロアルキルフェニル基またはトリメチルシロキサン基であり、このような二官能有機シロキサン単量体〔I〕として以下のものを例示することが出来る。

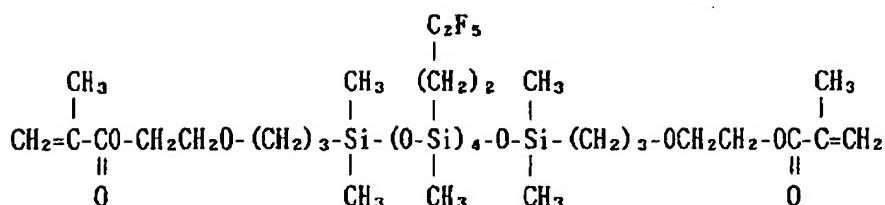
【0037】

【化21】

17



18



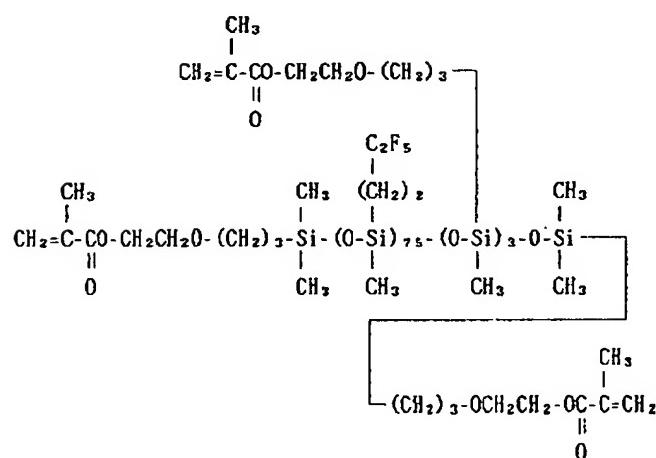
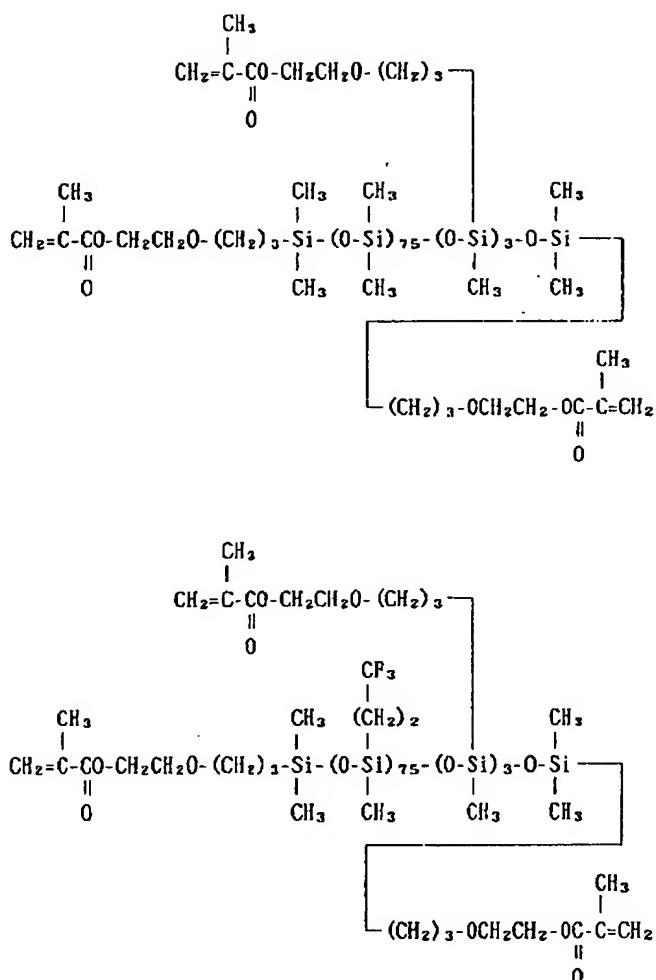
【0038】これらの単量体〔I〕は単独、又は2種以上組み合わせて使用できる。一般式〔II〕で表される多官能有機シロキサン単量体は、分子量が増大するにつれて官能基が多くなる為、材料の硬度は増し、加工性が向上し、さらには酸素透過性も向上する。一般式〔I〕におけるR₁は水素原子またはメチル基であり、R₂、R₃、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃及びR₁₄はメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、……—C₁₀H₂₁等のアルキル基、—CF₃、—C₂F₅、—C₃

* F₇、—C₄F₉、—C₆F₁₃、—C₈F₁₇、……等に
代表される炭素数1～10のフルオロアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、フルオロアルキルフェニル基またはトリメチルシロキサニル基であり、このような多官能有機シロキサン単量体〔II〕として以下のものを例示することが出来る。

【0039】

【化22】

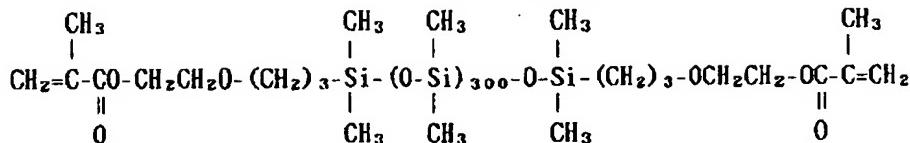
*



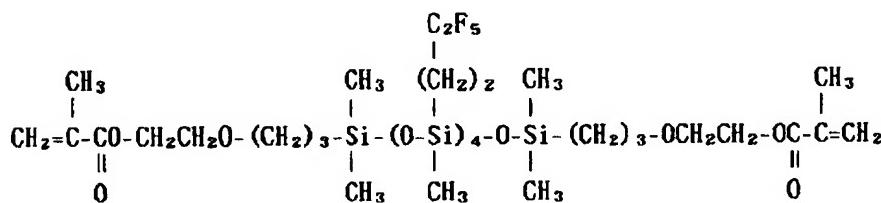
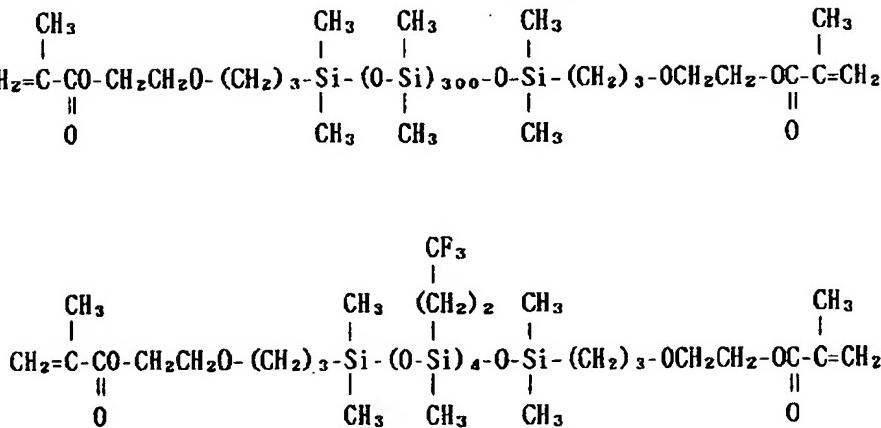
【0040】これらの単量体〔I I〕は単独、又は2種以上組み合わせて使用できる。一般式〔I I I〕で表される二官能有機シロキサン単量体は、一般式〔I〕で表される二官能有機シロキサン単量体と同様であり、分子量が増大するにつれて官能基間鎖が長くなり、酸素透過

* 性が向上し、そして凝集エネルギーが低下し、ガラス転移点も低くなる。この為、軟らかさ、形状保持性、耐衝撃性および戻り性等の物性に大きな特長が発揮される。このような二官能有機シロキサン単量体〔I I I〕として以下のものを例示することが出来る。

【0041】



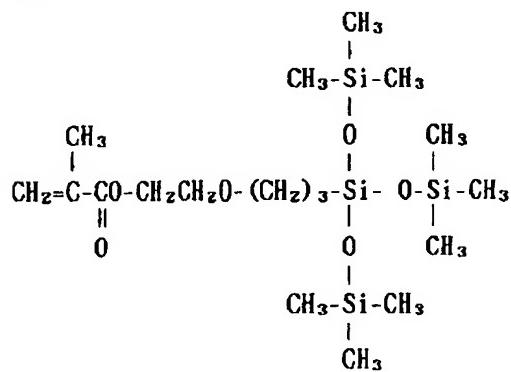
【化23】



【0042】これらの単量体〔I I I〕は単独、又は2種以上組み合わせて使用できる。一般式〔I V〕で表される単官能有機シロキサン単量体は、耐汚染性や酸素透過性を向上させる効果をもたらす。一般式〔I V〕におけるR₂₁は水素原子またはメチル基であり、R₂₂、R₂₃、R₂₄、R₂₅、R₂₆及びR₂₇はメチル基、フェニル基又は-CF₃、-C₂F₅、-C₃F₇、-C₄F₉、-C₆F₁₃、-C₈F₁₇、……等に代表される炭素数1～10のフルオロアルキル基を示し、R₂₈とR₂₉は基を表さない(r'部分とu'部分を結ぶ結合鎖)か、又はメチル基、フェニル基又は炭素数1～10のフルオロアルキル基であり、このような多官能有機シロキサン単量体〔I V〕として以下のものを例示することが出来る。

【0043】

【化24】



【0044】本発明のガス透過性高分子材料の構成材

*料、すなわち二官能有機シロキサン単量体〔I〕、二官能有機シロキサン単量体〔I I I〕や多官能有機シロキサン単量体〔I I〕等と共に重合可能な単量体としては、例えば、トリフルオロエチルアクリレート、テトラフルオロエチルアクリレート、テトラフルオロプロピルアクリレート、ペンタフルオロエチルアクリレート、ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート等のアクリル酸フル

- 30 オロアルキルエステル、これらに対応するメタクリル酸フルオロアルキルエステルから選ばれた一種以上のフッ素含有モノマー、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、1-ブロピルメタクリレート、n-ペンチルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-ヘプチルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、n-デシルメタクリレート、n-ドデシルメタクリレート、n-テトラデシルメタクリレート、n-ヘキサデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート(好ましくは、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-ペンチルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、n-ヘプチルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、n-デシルメタクリレート、n-ドデシルメタクリレート)等のメタクリル酸アルキルエステル、アルコキシアルキルエステル基が-CH₂CH₂OR、-CH₂CH₂(OR)CH₃、-CH₂CH₂CH₂OR、-CH₂(CH₃)CH₂OR、-CH₂CH₂CH₂CH₂O
- 40 R(基中、Rは炭素数1～7のアルキル基)で示される

*50 R(基中、Rは炭素数1～7のアルキル基)で示される

アルコキシアルキル基を有するメタクリル酸アルコキシアルキルエステル、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシエチルメタクリレート、これらに対応するアクリレート類のモノマー等が例示される。

【0045】又、得られる材料の機械的強度を調整する目的で、例えばスチレン、メチルスチレン等のスチレン類、アルキル基で置換されたイタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸などのアルキルエステル類といったモノマーを用いることも出来る。さらに、紫外線吸収性を付与したり、着色したり、可視光線の一部の波長領域の光線をカットしたりする目的で、紫外線吸収剤（重合性タイプのものも含まれる）、色素（重合性タイプのものも含まれる）、紫外線吸収性色素（重合性タイプのものも含まれる）等が用いられてもよい。

【0046】本発明で用いられる親水性モノマーとしては、例えばメタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、フマル酸、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、グリセロールメタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、N,N'-ジメチルアクリラミド、N-メチルアクリラミド、N-ビニルピロリドン等が例示される。

【0047】又、本発明では、例えばエチレングリコールジメタクリレート、ジェチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパ

*ントリメタクリレート、ペントエリスリトールテトラメタクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、ビニルメタクリレート、アリルメタクリレート、これらに対応するアクリレート類、ジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレート等の架橋性モノマーを用いることも出来る。

【0048】そして、上記のようなモノマーに対して、例えばジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4'-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチルニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカルボネート等のフリーラジカル重合開始剤を配合し、通常のラジカル重合法によって重合がなされる。重合方法は熱重合、紫外線重合、放射線重合等が採用される。

【0049】そして、このようにして得られた重合体の20 ブロックを、例えばコンタクトレンズや眼内レンズの形状に切削加工したり、あるいはスピンキャスト法、スタティックキャストモールド法などを用いることによりコンタクトレンズや眼内レンズに仕上げることが出来る。以下、実施例により具体的に本発明を説明する。

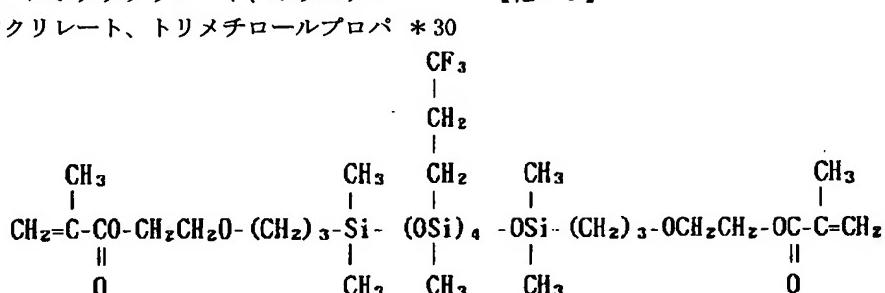
【0050】

【実施例】

【実施例1】

【0051】

【化25】



【0052】

で表される二官能有機シロキサン単量体

4.0重量部

n-ブチルメタクリレート

4.5重量部

N-ビニルピロリドン

1.0重量部

エチレングリコールジメタクリレート

5重量部

2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル) 0.1重量部

を室温でよく混合し、この混合液をポリエチレン製重合

※タクトレンズを得た。

容器中に注入し、窒素封入後、乾燥器中で共重合させ

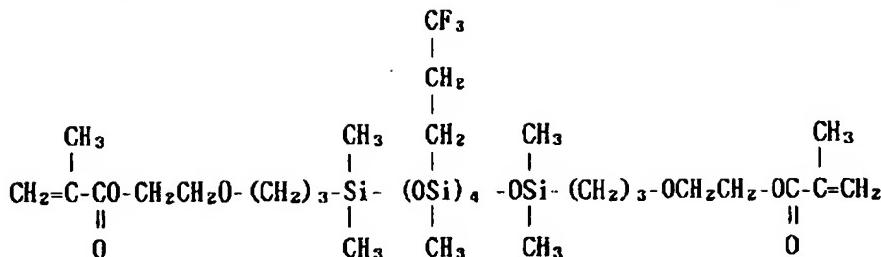
【実施例2】

た。

【0054】

【0053】得られた共重合体を切削し、研磨してコン

【化26】



【0055】

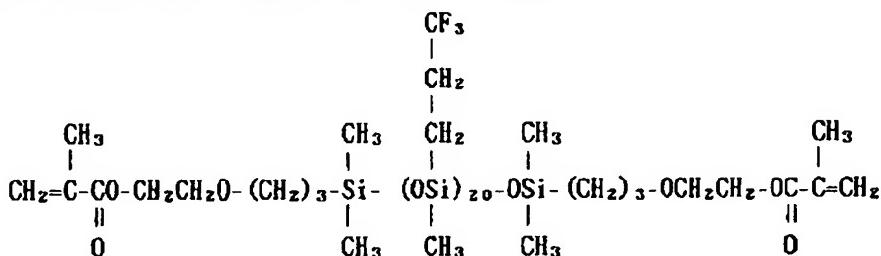
で表される二官能有機シロキサン単量体	40重量部
n-ブチルメタクリレート	25重量部
2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート	20重量部
N-ビニルピロリドン	10重量部
エチレングリコールジメタクリレート	5重量部
2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレノニトリル)	0.1重量部

を室温でよく混合し、この混合液をポリエチレン製重合 * タクトレンズを得た。

容器中に注入し、窒素封入後、乾燥器中で共重合させ 【実施例3】

た。

【0056】得られた共重合体を切削し、研磨してコン * 【化27】



【0058】

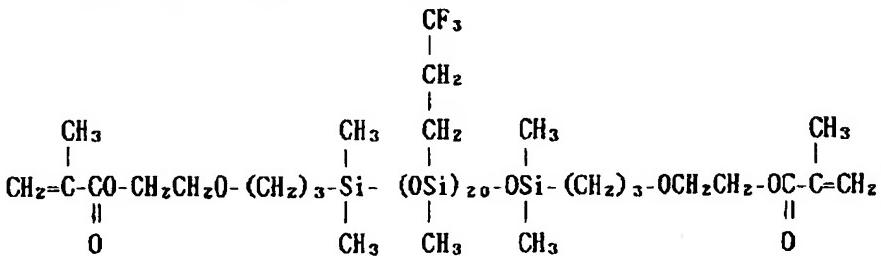
で表される二官能有機シロキサン単量体	70重量部
n-ブチルメタクリレート	18重量部
N-ビニルピロリドン	7重量部
エチレングリコールジメタクリレート	5重量部
2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレノニトリル)	0.1重量部

を室温でよく混合し、この混合液をポリエチレン製重合 * タクトレンズを得た。

容器中に注入し、窒素封入後、乾燥器中で共重合させ 【実施例4】

た。

【0059】得られた共重合体を切削し、研磨してコン ※ 【化28】



【0061】

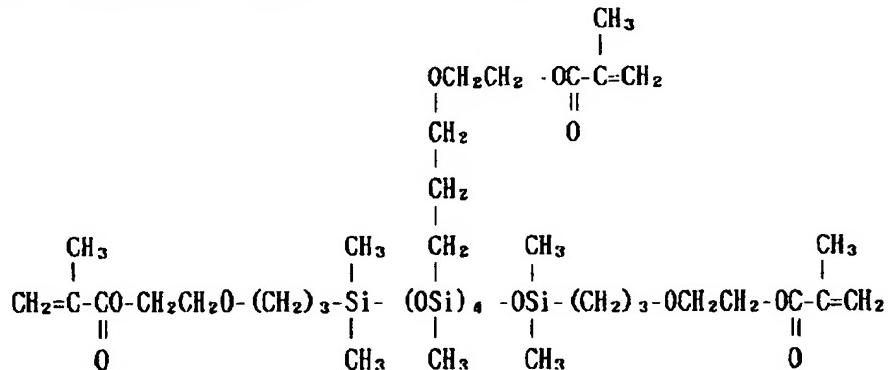
で表される二官能有機シロキサン単量体	65重量部
n-ブチルメタクリレート	10重量部
2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート	10重量部
N-ビニルピロリドン	10重量部

トリエチレングリコールジメタクリレート 5重量部
2, 2' -アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0. 1重量部

を室温でよく混合し、この混合液をポリエチレン製重合 * タクトレンズを得た。

容器中に注入し、窒素封入後、乾燥器中で共重合させ 【実施例5】
た。

【0062】得られた共重合体を切削し、研磨してコン * 【化29】



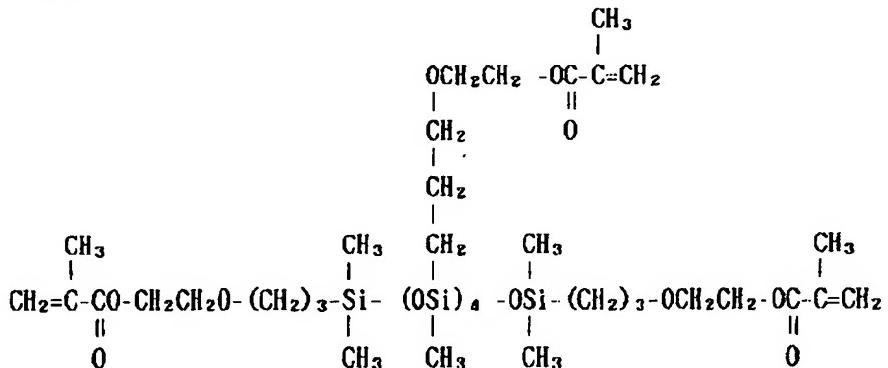
【0064】

で表される多官能有機シロキサン単量体 30重量部
n-ブチルメタクリレート 30重量部
トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピルメタクリレート 25重量部
N-ビニルピロリドン 10重量部
エチレングリコールジメタクリレート 5重量部
2, 2' -アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0. 1重量部

を室温でよく混合し、この混合液をポリエチレン製重合 * タクトレンズを得た。

容器中に注入し、窒素封入後、乾燥器中で共重合させ 【実施例6】
た。

【0065】得られた共重合体を切削し、研磨してコン ※ 【化30】



【0067】

で表される多官能有機シロキサン単量体 30重量部
n-ブチルメタクリレート 15重量部
トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピルメタクリレート 25重量部
2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート 15重量部
N-ビニルピロリドン 10重量部
エチレングリコールジメタクリレート 5重量部

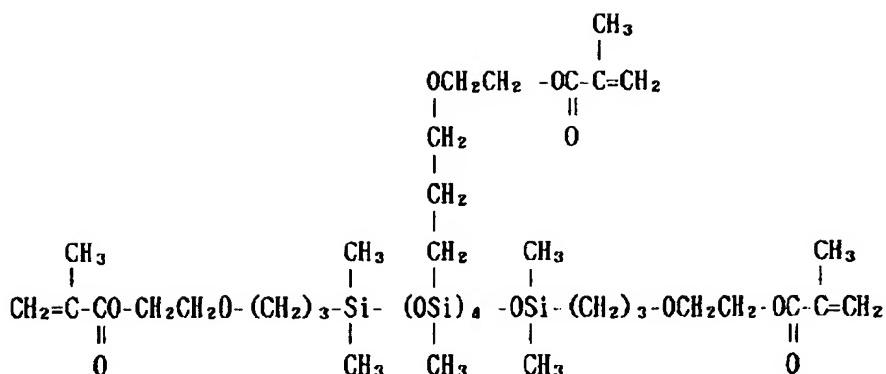
2, 2' -アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0. 1重量部を室温でよく混合し、この混合液
をポリエチレン製重合容器中に注入し、窒素封入後、乾燥器中で共重合させた。

★【0068】得られた共重合体を切削し、研磨してコン
タクトレンズを得た。

【実施例7】

★50 【0069】

【化31】



【0070】

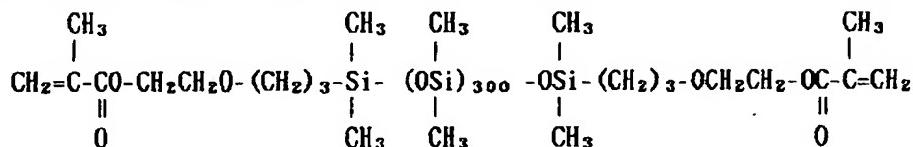
で表される多官能有機シロキサン単量体	6.5 重量部
n-ブチルメタクリレート	1.0 重量部
2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート	1.5 重量部
N-ビニルピロリドン	9 重量部
エチレングリコールジメタクリレート	5 重量部
2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)	0.1 重量部

を室温でよく混合し、この混合液をポリエチレン製重合 * タクトレンズを得た。

容器中に注入し、窒素封入後、乾燥器中で共重合させ
た。

【0071】得られた共重合体を切削し、研磨してコン *

【化32】

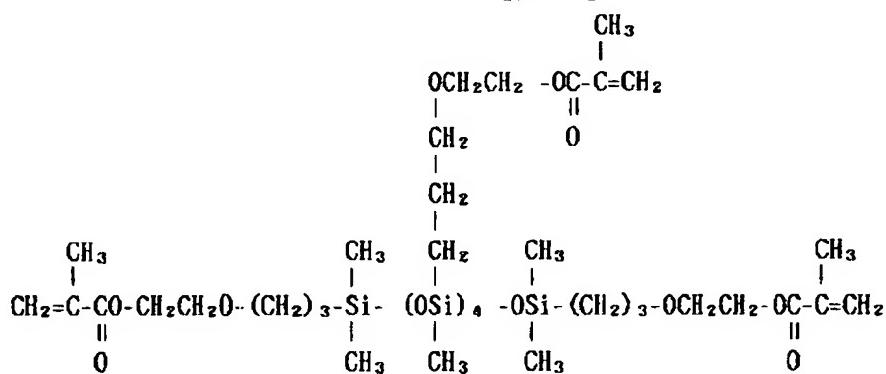


【0073】

で表される二官能有機シロキサン単量体	5.0 重量部
--------------------	---------

【0074】

【化33】



【0075】

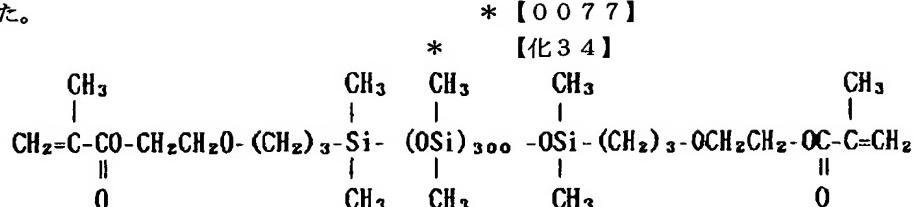
で表される多官能有機シロキサン単量体	1.5 重量部
n-ブチルメタクリレート	1.0 重量部
2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート	1.5 重量部
N-ビニルピロリドン	1.0 重量部
2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)	0.1 重量部

を室温でよく混合し、この混合液をポリエチレン製重合 ※た。

容器中に注入し、窒素封入後、乾燥器中で共重合させ ※50 【0076】得られた共重合体を切削し、研磨してコン

タクトレンズを得た。

【実施例9】



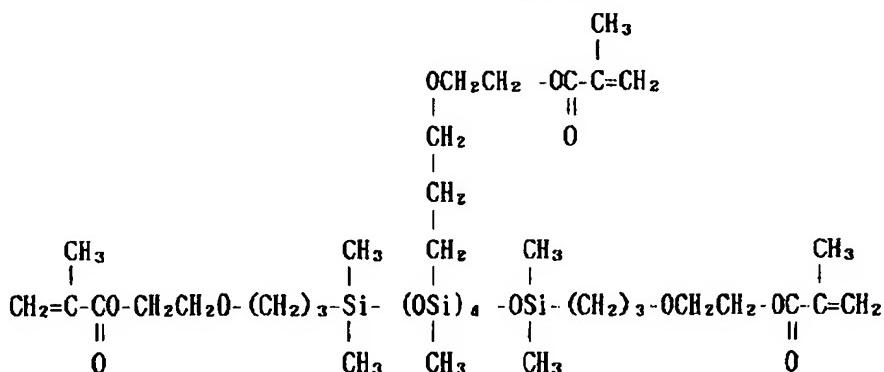
【0078】

で表される二官能有機シロキサン単量体

5重量部

【0079】

【化35】



【0080】

で表される多官能有機シロキサン単量体

10重量部

メチルメタクリレート

10重量部

n-ブチルメタクリレート

10重量部

トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピルメタクリレート

25重量部

2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート

32重量部

N-ビニルピロリドン

8重量部

2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレノトリル)

0.1重量部

を室温でよく混合し、この混合液をポリエチレン製重合

※タクトレンズを得た。

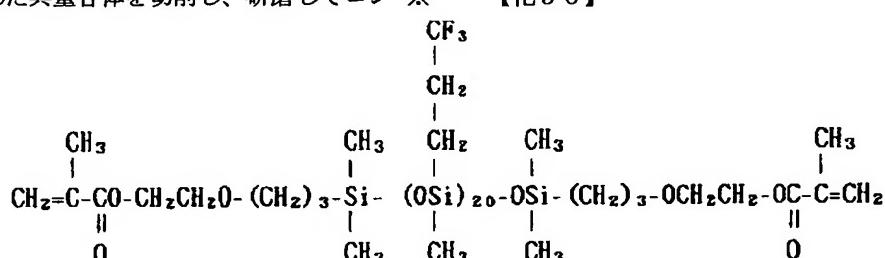
容器中に注入し、窒素封入後、乾燥器中で共重合させ

【実施例10】

た。

【0081】得られた共重合体を切削し、研磨してコン

【化36】



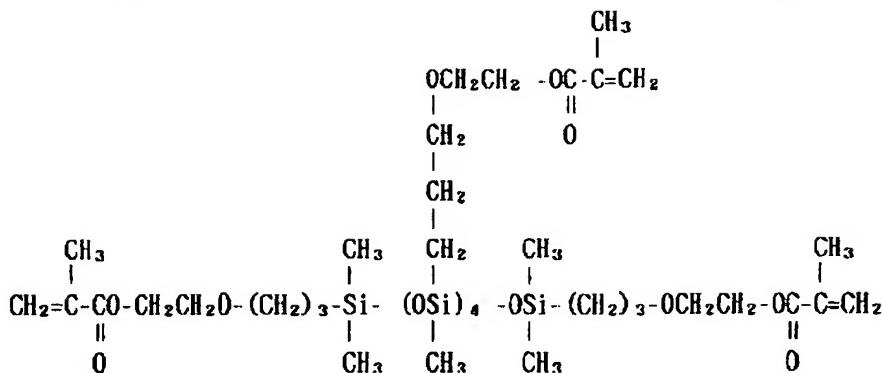
【0083】

で表される二官能有機シロキサン単量体

20重量部

【0084】

【化37】



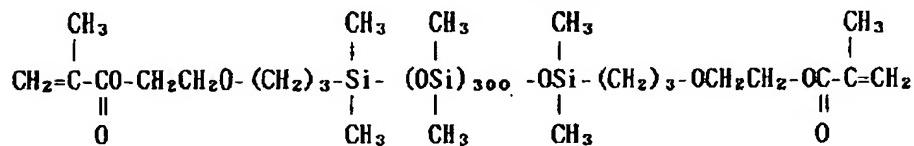
【0085】

で表される多官能有機シロキサン単量体

10重量部

【0086】

【化38】



【0087】

で表される二官能有機シロキサン単量体

35重量部

n-ブチルメタクリレート

10重量部

2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート

15重量部

N-ビニルピロリドン

8重量部

トリエチレングリコールジメタクリレート

5重量部

2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.1重量部

を室温でよく混合し、この混合液をポリエチレン製重合

*タクトレンズを得た。

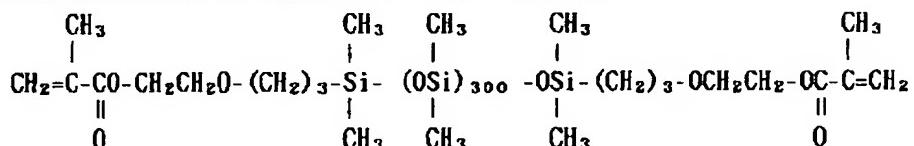
容器中に注入し、窒素封入後、乾燥器中で共重合させ

【比較例1】

た。

【0088】得られた共重合体を切削し、研磨してコン *30

【化39】



【0090】

で表される二官能有機シロキサン単量体

100重量部

2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)

0.1重量部

を室温でよく混合し、この混合液をポリエチレン製重合

※ンズを得た。

容器中に注入し、窒素封入後、乾燥器中で共重合させ

40 【0091】 【比較例2】

た。得られた共重合体を切削し、研磨してコンタクトレ

※

トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピルメタクリレート 40重量部

2, 2, 2, 2', 2', 2'-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート

55重量部

エチレングリコールジメタクリレート 5重量部

2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.1重量部

を室温でよく混合し、この混合液をポリエチレン製重合

★タクトレンズを得た。

容器中に注入し、窒素封入後、乾燥器中で共重合させ

【0093】

た。

【0092】得られた共重合体を切削し、研磨してコン ★50 て、水濡性(接触角)、酸素透過性、耐汚染性(汚れ付

着性)、切削性及び研磨加工性を調べたので、その結果を表-1に示す。

【接触角】協和界面化学(株)製のContact Angle Meterを用いて行った。試料片を精製水中に24時間浸漬し、表面の水滴をエアーブラシで除去した後、シリソジにより直径1mmの水滴を試料片上面に接触させ、その水滴が形成する角度により接触角を求めた。

【0094】〔酸素透過性〕酸素透過係数は、日本分光製Gasperm100を使用し、25℃雰囲気中で測定した。

〔汚れ付着性〕日本コンタクトレンズ学会誌、第24巻、277~283ページ(1982年)に記載の方法にしたがって汚れ付着試験を行った。試料片は幅5m *

* m、厚さ2mm、長さ2mm、長さ30mmのものを用いた。判定は対照としてPMMAの試料片を同様に操作したときの汚れ付着を基準とし、肉眼観察により汚れ付着の程度が少ない場合を「小」、多い場合を「多」、同等の場合を「同等」とした。尚、汚れ物質のモデルとしてムチン(牛胃粘膜)、リゾチーム(卵白)、レシチン(卵黄)の3種類を使用した。

【0095】〔加工性〕

- | | |
|-----|---------------------------------------|
| 切削性 | |
| 10 | 切削面に光沢があるもの：良い
切削面に光沢がないもの：悪い |
| 研磨性 | |
| | 研磨面に光沢が見られるもの：良い
研磨面に光沢が見られないもの：悪い |

表-1

	接触角(度)	酸素透過係数	汚れ付着性	切削性	研磨性
実施例1	6.7	180	同等	良い	良い
実施例2	6.9	200	同等	良い	良い
実施例3	6.0	530	同等	—	—
実施例4	5.8	550	同等	—	—
実施例5	6.5	200	同等	良い	良い
実施例6	6.6	180	同等	良い	良い
実施例7	6.0	500	同等	—	—
実施例8	6.0	480	同等	—	—
実施例9	6.9	85	同等	良い	良い
実施例10	6.3	410	同等	—	—
比較例1	8.9	600	多い	—	—
比較例2	9.0	85	多い	悪い	悪い

酸素透過係数の単位は $10^{-11} \text{ c c} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$